

POSITIVE TYPE PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP2001255657**Publication date:** 2001-09-21**Inventor:** UEMITSU TATSUYOSHI; NAKANO TSUNETOMO;
YAMAOKA TSUGIO**Applicant:** TOTO KAGAKU KOGYO KK**Classification:****- International:** G03F7/039; C08G73/10; C08K5/00; C08L79/08;
G03F7/004; G03F7/029; G03F7/037; H01L21/027;
G03F7/039; C08G73/00; C08K5/00; C08L79/00;
G03F7/004; G03F7/029; G03F7/032; H01L21/02; (IPC1-
7): G03F7/039; C08G73/10; C08K5/00; C08L79/08;
G03F7/004; G03F7/029; G03F7/037; H01L21/027**- European:****Application number:** JP20000114388 20000313**Priority number(s):** JP20000114388 20000313[Report a data error here](#)**Abstract of JP2001255657****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive type photosensitive resin composition which satisfies heat resistance, adhesion and low dielectric properties and can form a good image.**SOLUTION:** The positive type photosensitive resin composition comprises (A) an organic solvent-soluble polyimide having an acid group, (B) a diethyl vinyl ether which imparts low dielectric properties and (C) a photo-acid generating agent. A coating of the photosensitive resin composition is irradiated with UV through a mask and the irradiated part is leached with an aqueous alkali solution to obtain a positive type heat resistant relief......
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-255657

(P2001-255657A)

(43)公開日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
G 0 3 F 7/039	5 0 1	C 0 3 F 7/039	5 0 1 2 H 0 2 6
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 4 3
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	B
G 0 3 F 7/004	5 0 3	C 0 3 F 7/004	5 0 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 書面 (全 8 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2000-114388(P2000-114388)

(71)出願人 594066556

東都化学工業株式会社

東京都豊島区巣鴨 3 の39番 4 号

(22)出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(72)発明者 上光 達義

東京都豊島区巣鴨 3 丁目39番 4 号 東都ビル

(72)発明者 中野 常朝

東京都北区浮間 5 丁目 7 番 8 号

(72)発明者 山岡 亜夫

千葉県千葉市稲毛区弥生町 1 丁目33番 千葉大学 工学部 情報画像工学科

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

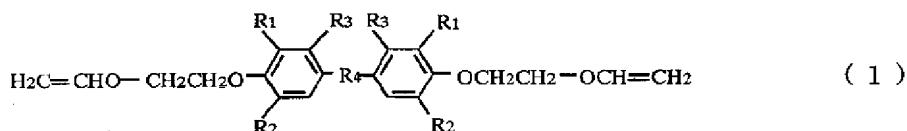
(57)【要約】

【課題】耐熱性、密着性および低誘電性を満たし良好な像形成が可能なポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A)酸基を有する有機溶剤可溶性ポリイミド(B)低誘電性を付与するジエチルビニルエーテルおよび(C)光酸発生剤よりなるポジ型感光性樹脂組成物、このポジ型感光性樹脂組成物を塗布した塗膜にマスクを通して紫外線を照射して、照射部をアルカリ水溶液で溶出することによってポジ型の耐熱性レリーフが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸基含有有機溶媒可溶性ポリイミド（A）、一般式（1）で表わされる（化1）の構造のジエチルビニルエーテル（B）および光酸発生剤（C）を必須成分とするポジ型感光性樹脂組成物において、各成



分の配合割合が重量比で（B）／（A）＝10～60／100、（C）／（A）＝1～20／100であることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】

R₁ : H, -CH₃, -C(CH₃)₃,

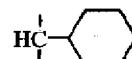


R₂ : H, -CH₃, -C(CH₃)₃,



R₃ : H, -CH₃

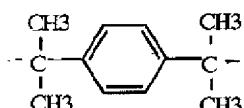
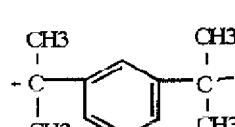
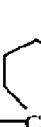
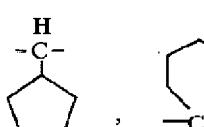
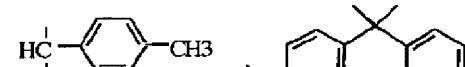
R₄ : H, CH₃-C(CH₃)₂, HC-CH₂CH(CH₃)₂,



CH₃-C-(CH₂)₆-CH₃

HC-C₃H₇

CF₃-C-CP₃



115541) やイオン結合（特開昭54-145794）により光架橋する基を導入したものが実用化されている。

【0003】一方ポジ型レジストとしては、ナフトキノンジアジドを可溶性ヒドロキシルイミドまたはポリオキサゾール前駆体に混合する方法（特公昭64-60630）をはじめとして各種のナフトキノンジアジドを用いる方法が多数提案されている。また化学增幅型のポリイミド（特開平3-763）も報告されている。

【0004】しかしながら、ネガ型ホリイミドではその機能上、解像度に問題があったり、造膜性に問題があり用途によっては不向きなところがある。一方ポジ型ポリイミドでは前駆体を使用した場合には、画像形成後の高温処理による膜減りの問題がある。しかもこれらのポリイミドレジストは半導体工業における固体素子や回路基板の保護膜、絶縁膜を形成するための材料として考案されているものの、近年の情報通信機器の高周波数化へ対

【請求項2】酸基含有有機溶媒可溶性ポリイミド（A）の酸価が50～150（KOH mg/g）であることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】芳香族含有ジエチルビニルエーテル（B）とエチルビニルエーテル基の割合が重量比で（B）／-CH₂CH₂OCH=CH₂ ≥ 5.2であることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子用保護絶縁膜、液晶素子用配向膜、多層プリント基板用絶縁膜等として有用な感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から感光性ポリイミドまたはその前駆体を用いてなる耐熱性フォトレジストとその用途については良く知られており、例えばネガ型フォトレジストとしてポリイミド前駆体にエステル結合（特開昭49-

応するための低誘電性化は検討されていない。従って現状の高温処理を伴う感光性ポリイミドは、従来の非感光性ポリイミド並みの誘電特性を有し、高温処理を伴わない感光性ポリイミドでは変性化剤や添加剤を含有するため通常のポリイミドの誘電率より低く予想される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の感光性ポリイミドが有する感度や解像度等の一般的な特性は満足した上で、低誘電性を備えた耐熱性ポジ型感

(1)

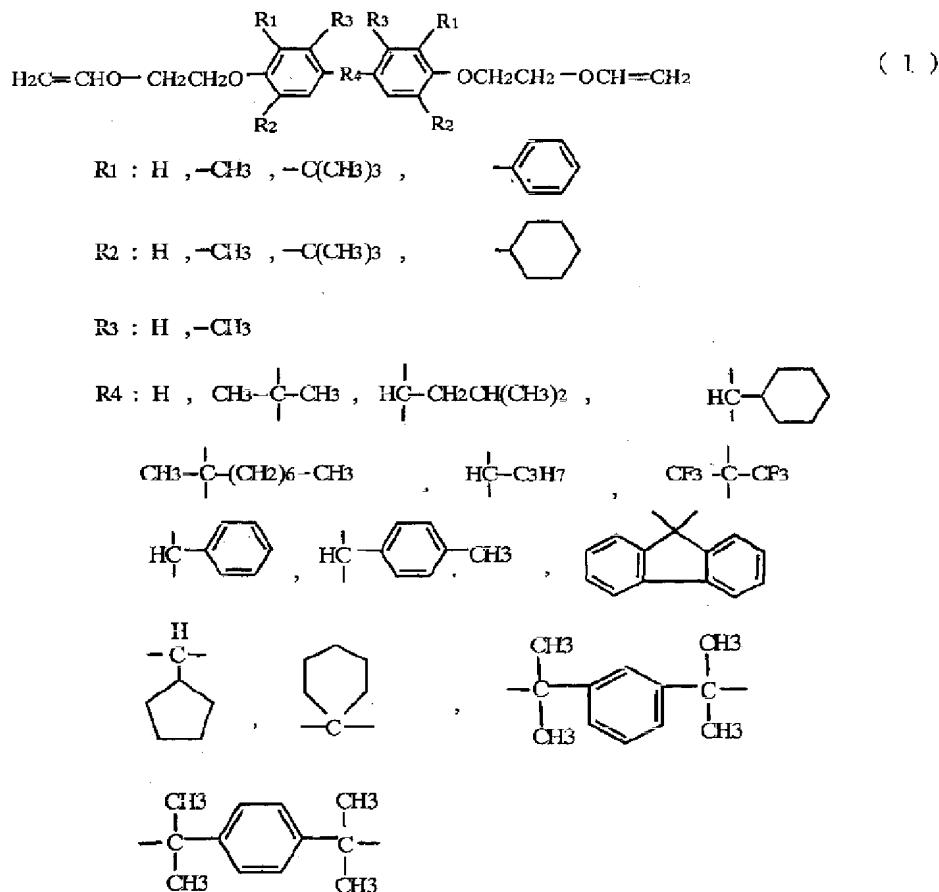
光性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、ポリイミド成分として一部脂環式化合物やフッ素含有化合物(A)を使用することと、下記の

【化2】(1)で示される特定の低誘電性を与えるビニルエーテル化合物(B)を光酸発生剤(C)のもとに配合することによって、上記本発明の目的を達成できる組成物が得られることを見い出し、本発明の完成に至った。

【化2】

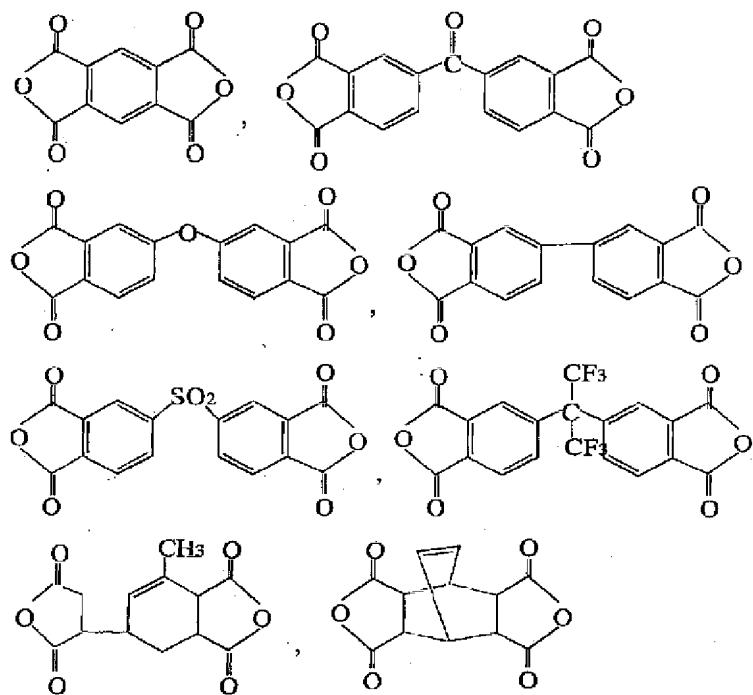


【0007】即ち、本発明の耐熱性ポジ型感光性ポリイミドは、従来ポリイミドの合成に使用されてきた酸無水物とジアミンが使用可能である。つまり酸無水物として

は

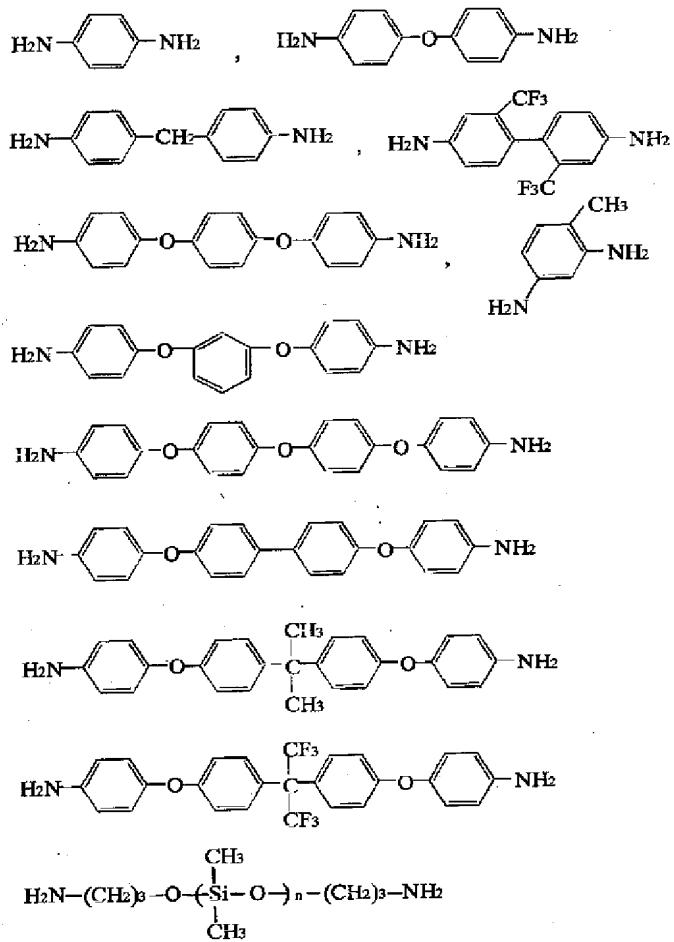
【化3】に示す二酸無水物である。

【化3】

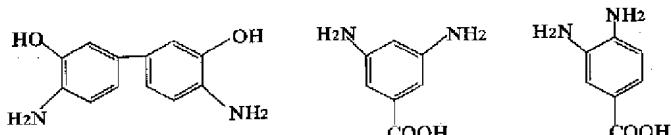


【0008】一方、ジアミンとしては
【化4】に示すものと、酸基を有するものとして

【化5】に示すジアミンである。
【化4】



【化5】



【0009】低誘電性ポリイミドを合成するには、酸無水物、ジアミンと共にフッ素含有化合物やシリコーン含有化合物を使用することは周知であり、酸無水物ではモノマー中に占めるカルボニル基の比が小さい方が優位とか、極性基を有しないものや脂環状化合物が好ましいとされている。

【0010】しかし、感光性ポリイミドとして使用する場合機能を持たせるためにあるいは用途上の特性を出すために、低誘電性主体に分子設計出来ない矛盾が生じる。用途に応じて最小限満足出来るもので従来品より低誘電性という範囲に落ち着く。

【0011】そこで本発明では、その妥協より踏み込んで低誘電性にするため低誘電性を付与する架橋剤としてジエチルビニルエーテル化合物を配合する事により低誘電性ポジ型感光性樹脂組成物を提案する。

【0012】エチルビニルエーテル基は酸基と熱反応に

よりエステル結合するためジエチルビニルエーテルを含有する化合物は酸基を有するポリイミドと熱反応により架橋し、酸基が失われるためアルカリ水溶液に不溶となる。ジエチルビニルエーテルとして市販の脂肪族化合物では熱反応を行わせる段階で飛散しポリイミドが架橋しないことが確認されている。従って本発明では、熱反応中に全く飛散しない沸点が高く耐熱性を有するビスフェノール型の骨格を持つジエチルビニルエーテルを使用する。

【0013】ビスフェノール骨格をエポキシ化した際の誘電率の検討においてビスフェノールの芳香核に置換基が多く付くほど、また大きく嵩張ったものが付くほど誘電率は小さくなり、さらにビスフェノール間にフェニル基が挿入される方が誘電率は小さくなることが報告されている。（住友化学 精密化学品研究所報告書1995-I）

【0014】

【化1】(1)で示されるビニルエーテル化合物はR₁, R₂, R₃の置換基を有するビフェノール化合物に2-クロロエチルビニルエーテルを反応させて得ることが出来る。市販の脂肪族のビニルエーテルも使用する事は出来るが、その際感光性樹脂組成物としてプリベークする際に蒸発飛散しない沸点のものであれば併用することも出来る。

【0015】ビニルエーテル化合物は前記のポリイミド100重量部に対して1~100部、好ましくは10~60重量部の範囲で含有させる。含有量が10重量部以下では架橋が不十分のため現像時における未露光の膜減りが大きくなり、また、含有量が60重量部以上では架橋出来ない余分のビニルエーテルが存在するため高温加熱時に膜減りが大きくなつて最終皮膜の物性に悪影響を及ぼして好ましくない。

【0016】本発明の感光性樹脂組成物の一つである光酸発生剤としてはジアリルスルホニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、ジアニシルフェナシルスルホニウム塩などのオニウム塩や、芳香族テトラカルボン酸エステル、芳香族スルホン酸エステル、ニトロベンジルエステル、芳香族スルファミド、ナフトキノンジアジド酸エステルなどが挙げられる。

【0017】これらの化合物は前記のポリイミド100重量部に対して1~50重量部、好ましくは1~20重量部の範囲で含有させる。含有量が1重量部以下では光照射した際に光感度が十分でないため溶解性コントラストが不鮮明となりやすく、また50重量部を超えると感光性樹脂溶液の保存安定性が悪くなつたり光照射後の現像性にも悪影響を及ぼす。

【0018】本発明のポジ型感光性樹脂組成物からは以下のようないくつかの構造のものとに所望のパターンが形成される。つまり、感光性樹脂組成物は支持体に塗布後乾燥して溶剤を飛散させるが、この工程でビニルエーテル基はポリイミドの酸基と熱によって架橋反応をおこす。この後塗布膜にマスクを通して露光すれば光照射された部分は光酸発生剤が作用して酸を発生する。この露光された塗布膜を加熱すれば発生していた酸が熱によってビニルエーテル基とポリイミドの酸基の結合を分解する。分解された露光部は、以前の酸基を有したポリイミドにもどりアルカリ可溶性となり非露光部との溶解コントラストが生じて所望のポジ型パターンを得ることが出来る。

【0019】本発明のポジ型感光性樹脂組成物による画像形成方法は、まず該組成物を適当な支持体、例えばシリコンウェハー、アルミ基板、銅板等に塗布する。塗布は、スピナーによる回転塗布、スプレー、浸漬、印刷、ロールコーティングなどで行う。次に、90~130°Cでプリベークして塗膜を乾燥後、所望のパターン形状に紫外線照射する。次に、80~150°Cでポストベークして照射部を現像液で溶解除去する。現像液として

は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン、等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、等の第四級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液、およびこれにメタノール、エタノールのごときアルコール類等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適定量添加した水溶液を好適に使用することが出来る。最後に現像によって形成したレリーフパターンは蒸留水ないしアルコール含有蒸留水によって rinsing される。

【0020】本発明による感光性樹脂組成物は半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜や液晶配向膜としても有用である。

【0021】以下実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1.

ポリイミドの合成

錠型攪拌機、窒素導入管及び凝集水捕集管付コンデンサーを備えた、11の四つ口フラスコにマレイン化メチルシクロヘキサン四塩基無水物13.2重量部と3.5ジアミノ安息香酸15.2重量部を仕込み、N-メチルピロリドン100重量部、トルエン20重量部、リン酸2-エチルヘキシル3重量部を溶解した液を窒素雰囲気下、室温で攪拌し、一時間後にあらかじめ185°Cに加熱しておいたオイルバスに浸し、2時間反応させる。その後オイルバスをはずして反応器を室温に戻しシクロオクテン酸二無水物24.8重量部、ジアミノオキシラン46.7重量部、N-メチルピロリドン100重量部、トルエン20重量部を注入する。同様に室温で1時間攪拌後185°Cのオイルバスに浸し4時間反応させ黒色高粘度のポリイミド溶液が得られる。この溶液を攪拌中のメタノールに滴下して生じる灰白色の沈殿物は乾燥後83.6重量部であった。(酸価59.3)

ジエチルビニルエーテルの合成

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン33.6重量部とジメチルスルホキシド50重量部を11四つ口セパラブル平底フラスコに入れ窒素雰囲気下にて室温で攪拌して溶解させる。粉末にしたカソーダ10重量部を添加し、ホットプレートの外温を90°Cにして30分攪拌する。その後、2-クロロエチルビニルエーテル32.0重量部を2時間かけて滴下する。外温を90°Cに保ったまま4時間攪拌し続ける。その後、水200重量部、メチルエチルケトン300重量部を注入して下層のアルカリ水溶層が中性を示すまで水洗する。上層のメチルエチルケトン層は乾燥剤を入れて

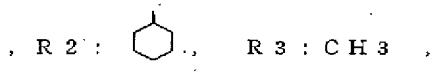
6時間放置後沪過してロータリーエバボレーターで溶剤を除けば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのジエチルビニルエーテル(BIS-AF-DEVE)43重量部が得られた。

光酸発生剤ジメトキシアントラセニ-2-スルホン酸ジフェニルヨードニウム塩(DIAS)の合成

9, 10-ジメトキシアントラセニ-2-スルホン酸ソーダ17重量部を亜鉛粉末5重量部、エタノール10重量部を80°Cの20%カ性ソーダ水溶液20重量部に溶解し硫酸ジメチル30重量部を滴下する。室温に冷却し沈殿物を得る。この沈殿物を精製したもの2重量部を80°Cの水200重量部に溶かしジフェニルヨードニウムクロライド2.1重量部を125重量部の80°Cの湯に溶かしたものと加え30分間反応を行う。これを冷却すれば9, 10-ジメトキシアントラセニ-2-スルホン酸ジフェニルヨードニウム塩の白色結晶が得られる。再結、沪過、乾燥後の結晶は2.5重量部であった。

感光性樹脂組成物の調製

実施例1で合成したポリイミド100重量部、フッ素含有ビニルエーテル30重量部、光酸発生剤DIAS3重量部をジエチレンギリコールモノブチルエーテルに溶解させ0.2μmのテフロン(登録商標)フィルターで沪



3重量部、DIAS 0.3重量部を含有するN-メチルピロリドン溶液をロールコーナーで銅箔上にコートし、120°C4分熱風乾燥機中でプリベークした。この膜厚7μmの塗膜にテストマスクを密着させて3KWの超高圧水銀灯を用いて300mJ照射した。直ちに120°Cで2分間ポストベークして10%のカ性カリ水溶液に5分間浸漬後、純水で30秒リーンした。30μmのL/Sとビアホールが観察された。この感光性ワニスをステンレス板にコートして200°C30分オープンで乾燥させたフィルムについて誘電率を測定したところ2.9(1MHz)であった。

【0024】実施例3

実施例1の装置を用いてマレイン化メチルシクロヘキセン四塩化酸無水物10.6重量部、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン5.0重量部、ジアミノ安息香酸3.4重量部を同時に仕込み合成した酸価65.0のポリイミド10部に対しBIS-AF-DEVE3部、DIASA0.3部を含有するN-メチルピロリドン溶液をバーコーターで銅箔上にコートした。120°C、10分間ホットプレート上に放置した後の膜厚は12μmであった。これにテストマスクを密着させ365nmの光

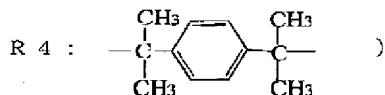
過し感光性ワニスを得た。

【0022】特性評価

この感光性ワニスをシリコンウェハー上にスピンドルコートした後120°Cのホットプレート上に10分間置いて膜厚3μmの塗膜を得た。この塗膜ウェハー上にテストマスクを密着させ365nmの光を200mJ照射した。さらに120°Cのホットプレート上で10分間加熱後5%カ性カリ水溶液に2分間浸漬後純水で30秒間リーンした。その結果良好な20μmのL/Sおよびビアホールが観察された。この感光性ワニスをステンレス板にコートして200°C30分オープンで乾燥させたフィルムについて誘電率を測定したところ3.0(1MHz)であった。

【0023】実施例2

実施例1の装置を用いてマレイン化メチルシクロヘキセン四塩化酸無水物10.6重量部、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン7.3重量部、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル3.2重量部を同時に仕込み同様にして合成した酸価85.5のポリイミド10重量部に対しジエチルビニルエーテルBIS-3M6C-P-DEVE((1)式においてR1: H



を300mJ照射させ、120°Cのホットプレート上に10分間静置後5%カ性カリ水溶液に2分間浸漬して30μmのL/Sとビアホールが得られた。この感光性ワニスをフィルム化して誘電率を測定したところ2.8(1MHz)であった。

【0025】比較例1

実施例2の組成においてジエチルビニルエーテルとしてDIIS-3M6C-P-DEVEの代わりにビスフェノールAのDEVEを使用したところパターン形成に何ら不都合はなかったが誘電率は3.3(1MHz)であった。

【0026】比較例2

実施例3のポリイミド合成においてマレイン化メチルシクロヘキセン四塩化酸無水物10.6重量部、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン6.9重量部、ジアミノ安息香酸2.3重量部よりなる酸価42のポリイミド10部に対し、BIS-AF-DEVE3部、DIISA0.3部の組成よりなる感光性ポリイミドでは塗布した膜は脆く現像によるコントラストのあるパターン形成は出来ず全体が最終的に流れた。

フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁷	識別記号	F I	(参考)
G O 3 F	7/029	G O 3 F	7/029
	7/037		7/037
H O 1 L	21/027	H O 1 L	21/30
			5 0 2 R

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA10 AB15 AB16
 AB17 AC01 AD03 BE00 BE07
 BE10 CA43 CB25 CC17 FA01
 FA12
 4J002 CM041 EE056 EH146 EV246
 EV296 FD206 GP03
 4J043 PA15 PC015 PC016 PC065
 PC145 PC165 QB15 QB26
 RA35 SA05 SA54 TA22 UA082
 UA121 UA122 UA131 UA132
 UA141 UB011 UB021 UB061
 UB062 UB121 UB302 UB331
 UB401 UB402 VA011 VA021
 VA031 VA051 VA071 VA091
 VA101 YB02 YB19 YB21
 ZA43 ZB22